



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

(11)
⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/10

⑧7 **EP 0 527 589 B 1**

⑩ **DE 692 25 749 T 2**

②1 Deutsches Aktenzeichen: 692 25 749.7
⑧6 Europäisches Aktenzeichen: 92 307 139.3
⑧6 Europäischer Anmeldetag: 5. 8. 92
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 17. 2. 93
⑧7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 3. 6. 98
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 1. 10. 98

③0 Unionspriorität:
223459/91 08. 08. 91 JP

⑦3 Patentinhaber:
Ube Rexene Corp., Tokio/Tokyo, JP; Ube Industries,
Ltd., Ube, Yamaguchi, JP; Rexene Corp., Dallas,
Tex., US

⑦4 Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

⑦2 Erfinder:
Tsurutani, Iwao, c/o Ube Rexene Corporation,
Tokyo 140, JP; Manabe, Takahumi, c/o Sakai
Laboratory, Sakai-shi, Osaka-fu, 592, JP; Emoto,
Ikuo, c/o Sakai Laboratory, Sakai-shi, Osaka-fu, 592,
JP

⑤4 Harzzusammensetzung aus amorphem Polyolefin und crystallinem Polypropylen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 25 749 T 2

Hintergrund der Erfindung und verwandter Stand der Technik

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Harzzusammensetzung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine neue Polypropylen-Weichharzzusammensetzung mit Flexibilität bei normaler Temperatur und ausreichender mechanischer Festigkeit bei hohen Temperaturen.

In den letzten Jahren wurden einen Weichmacher enthaltende Vinylchlorid-Weichharze verbreitet als Weichharz für Dick- oder Dünnschichten verwendet. Vinylchlorid-Weichharze können jedoch gesellschaftliche Probleme, wie z.B. (1) ein durch das Austreten von darin verwendetem Weichmacher oder Monomer verursachtes Toxizitätsproblem und (2) sauren Regen, der durch Chlorwasserstoff entsteht, welcher durch Verbrennen derselben gebildet wird, aufwerfen.

Inzwischen gibt es als mit den Vinylchlorid-Weichharzen vergleichbares Weichharz Harze, die Ethylen als Hauptkomponente verwenden, wie z.B. Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer, Ionomer, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen sehr niedriger Dichte, Ethylen/Propylen-Copolymer und dergleichen. Diese Weichharze auf Ethylen-Basis sind jedoch hinsichtlich Flexibilität und mechanischer Festigkeit nicht ausgewogen. Das heißt, Harze mit ausreichender Flexibilität bei normaler Temperatur besitzen in der Regel eine geringe mechanische Festigkeit bei etwa 80°C, während Harze mit hervorragender mechanischer Festigkeit bei etwa 80°C bei normaler Temperatur geringe Flexibilität besitzen.

Es wurde versucht, einem Polypropylen-Harz mit hervorragender mechanischer Festigkeit Flexibilität zu verleihen, indem man Propylen mit Ethylen copolymerisiert, um ein Propylen/Ethylen-Copolymer mit niedrigerem Schmelzpunkt, ausreichender mechanischer Festigkeit und Flexibilität zu erhalten. Unter dem vorliegenden Verfahren beträgt der Ethylen-Gehalt jedoch bestenfalls 5-6 Gew.-%; somit ist es schwierig, ein Polypropylen mit einer Flexibilität zu erhalten, welche mit der von Vinylchlorid-Weichharzen vergleichbar ist.

Angesichts der obigen Situation ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung einer von Vinylchlorid-Weichharz verschiedenen Weichharzzusammensetzung, insbesondere einer Harzzusammensetzung mit hervorragender Flexibilität und mechanischer Festigkeit über einen Temperaturbereich von normaler Temperatur bis hin zu hohen Temperaturen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Harzzusammensetzung, die kostengünstig ist und geeigneterweise in vielfältigen Anwendungen, z.B. als eine Verpackungs-Dünnsfolie oder -Dickfolie, eine Baustoff-Folie auf dem Bausektor, ein Isoliermaterial für Kabel, eine Faser und ein Grundmaterial für Klebeband, verwendet werden kann.

FR-A-2404025 offenbart ein thermoplastisches Harz, welches eine Mischung von (i) Propylen/Buten-1-Copolymer und (ii) einem isotaktischen Propylen-Harz umfaßt. In einer Ausführungsform weist das Copolymer (i) eine Schmelzwärme im Bereich von 10 bis 80 J/g, vorzugsweise 20 bis 70 J/g, auf.

Zusammenfassung der Erfindung

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Harzzusammensetzung bereitgestellt, welche umfaßt:

- (a) 20-80 Gew.-% eines amorphen Copolymers von entweder i) Propylen und Buten-1 oder ii) Propylen und Ethylen, wobei das Copolymer einen Propylen- und/oder Buten-1-Gehalt von 50 Gew.-% oder mehr aufweist, und
- (b) 80-20 Gew.-% eines kristallinen Polypropylens, worin das Copolymer eine Kristallschmelzwärme von weniger als 10 J/g besitzt, wenn das andere α -Olefin Buten-1 ist, und das Copolymer eine Kristallschmelzwärme von 20 J/g oder weniger besitzt, wenn das andere α -Olefin Ethylen ist.

Die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung besitzt ausreichende Flexibilität, während sie die hohe mechanische Festigkeit, die dem Polypropylen

zueigen ist, beibehält. Die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ruft keine Umweltverschmutzung hervor, wie bei Vinylchlorid-Weichharzen, bei denen es sich um verbreitete herkömmliche Weichharze handelt, der Fall.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Fig. 1 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Shore D-Härte HS (23°C) und dem Zugmodul (80°C) der Harzzusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Wenn der Propylen- und/oder Buten-1-Gehalt in dem amorphen Copolymer weniger als 50 Gew.-% beträgt, besitzt das amorphe Copolymer geringe Kompatibilität mit dem kristallinen Polypropylen [der Komponente (b)], was nicht vorzuziehen ist.

Wenn das amorphe Copolymer ein Propylen/Buten-1-Copolymer ist, muß die Kristallschmelzwärme weniger als 10 J/g betragen, und wenn das amorphe Copolymer ein Propylen/Ethylen-Copolymer ist, muß die Kristallschmelzwärme 20 J/g oder weniger betragen. Falls die Kristallschmelzwärme diese Grenze überschreitet, besitzt das amorphe Copolymer geringe Flexibilität.

Die Kristallschmelzwärme wird übrigens wie folgt gemessen.

Die Kristallschmelzwärme wird gemäß der ausgehend von einer gekrümmten Kurve der spezifischen Wärme, die mit Hilfe von Differential-Scanning-Kalorimetrie unter der Bedingung einer vollkommenen Polymerschmelze erhalten wird, zur Seite der niedrigeren Temperaturen hin erstreckten geraden Linie gemessen. Die Messung erfolgt unter Verwendung eines von Shimadzu Corporation hergestellten DSC-50, von etwa 10 mg Probe, und Indium als kalorischem Standard unter einer Stickstoff-Atmosphäre mit dem folgenden Heizprogramm:

Zuerst wird die Probe mit einer Temperaturerhöhung von 50°C pro Minute auf 210°C erwärmt. Nach 5-minütigem Belassen der Probe bei 210°C wird sie mit einer Temperatursenkung von 10°C pro Minute auf -42°C herabgekühlt. Nach 5-minütigem Belassen der Probe bei -42°C wird die Messung ausgehend von dem Temperaturbereich von -40°C bis 200°C mit einem Temperaturanstieg von 20°C pro Minute durchgeführt.

Das amorphe Copolymer [die Komponente (a)] der vorliegenden Erfindung weist wünschenswerterweise einen Gehalt an in siedendem n-Heptan unlöslichem Material (d.h. Gehalt an Material, das in siedendem n-Heptan unlöslich ist, wenn es der Soxhlet-Extraktion unterzogen wird) von 70 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 60 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 10 Gew.-% oder weniger, auf. Wenn der Gehalt an in siedendem n-Heptan unlöslichem Material mehr als 70 Gew.-% beträgt, ist der Anteil des amorphen Bereichs in dem amorphen Copolymer gering, was es ermöglicht, eine Harzzusammensetzung mit der gewünschten ausreichenden Flexibilität zu erhalten. Das amorphe Copolymer [die Komponente (a)] weist wünschenswerterweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000-200000, vorzugsweise 1500-100000, auf.

Der Gehalt an in siedendem n-Heptan unlöslichem Material wurde mit Hilfe des Verfahrens der Soxhlet-Extraktion unter Verwendung von 2 g-Würfeln, wobei jede Seite zwischen 3 und 5 mm maß, gemessen.

In der vorliegenden Erfindung ist es möglich, eines oder mehrere amorphe Copolymere zu verwenden.

Die amorphen Copolymere können aus Rohstoffen, die Propylen in einem gewünschten Anteil enthalten, hergestellt werden. Es kann z.B. durch Polymerisation von Rohstoff-Monomeren unter Verwendung (a) eines auf Magnesiumchlorid geträgerten Titan-Katalysators und (b) Triethylaluminium, in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff, erhalten werden. Die Verwendung eines aus Rohstoffen hergestellten amorphen Copolymers ist mit Hinblick auf seine beständige

Lieferbarkeit und gleichbleibende Qualität vorzuziehen. Alternativ kann ein handelsübliches Produkt verwendet werden, falls ein geeignetes handelsübliches Produkt vorhanden ist.

Konkrete Beispiele für das amorphe Copolymer [die Komponente (a)] umfassen diejenigen, die Propylen als Hauptkomponente enthalten und die oben genannten Eigenschaften aufweisen, wie z.B. Propylen/Ethylen-Copolymer, Propylen/Buten-1-Copolymer, Propylen/Buten-1/Ethylen-Terpolymer und dergleichen.

Wenn ein Propylen/Ethylen-Copolymer als das amorphe Copolymer verwendet wird, enthält es wünschenswerterweise eine Ethylen-Komponente in einer Menge von 0-30 Gew.-%, vorzugsweise 1-20 Gew.-%. Wenn die Menge der Ethylen-Komponente mehr als 30 Gew.-% beträgt, ist die resultierende Harzzusammensetzung zu weich, besitzt hohe Oberflächen-Klebrigkeit und ist in der Handhabung unpraktisch. Wenn ein Propylen/Buten-1-Copolymer als das amorphe Copolymer verwendet wird, enthält es wünschenswerterweise eine Buten-1-Komponente in einer Menge von 0-50 Gew.-%, vorzugsweise 1-50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 10-50 Gew.-%. Wenn die Menge der Buten-1-Komponente mehr als 50 Gew.-% beträgt, ist der Erweichungspunkt der resultierenden Harzzusammensetzung zu niedrig.

Als das amorphe Copolymer [die Komponente (a)] der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein Propylen/Buten-1-Copolymer, das eine Buten-1-Komponente in einer Menge von 10-50 Gew.-% enthält, verwendet, da es hinsichtlich Zugdehnung, Rückprallelastizität und Kohäsion hervorragend ist. Ein Beispiel für ein derartiges Copolymer ist REXTAC (ein handelsübliches Produkt) von REXENE Co., USA.

Das kristalline Polypropylen [die Komponente (b)] der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein in siedendem n-Heptan unlösliches isotaktisches Polypropylen und umfaßt zum Strangpressen, Spritzgießen, Blasformen usw. verwendete handelsübliche Polypropylene. Es kann ein Propylen-Homopolymer oder ein Copolymer zwischen einem isotaktischen Polypropylen mit Stereoregularität und anderem α -Olefin sein.

Als das kristalline Polypropylen [die Komponente (b)] kann ein handelsübliches Produkt oder ein hergestelltes Produkt verwendet werden. Die Herstellung von kristallinem Polypropylen ist nicht kritisch und kann unter Verwendung eines in geeigneter Weise aus herkömmlichen für die Herstellung von kristallinem Polypropylen verwendeten Verfahren ausgewählten Verfahrens durchgeführt werden.

Wenn ein α -Olefin bei der Copolymerisation mit dem kristallinen Polypropylen verwendet wird, handelt es sich vorzugsweise um ein α -Olefin mit 2-8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Hepten-1, Octen-1 oder dergleichen. Unter diesen sind Ethylen oder Buten-1 besonders vorzuziehen.

Vorzugsweise ist das kristalline Polypropylen [die Komponente (b)] der vorliegenden Erfindung aus einem Propylen-Homopolymer; einem statistischen Copolymer oder Blockcopolymer von Propylen/Ethylen mit einem Gehalt der Ethylen-Komponente von 1-30 Gew.-%, vorzugsweise 2-25 Gew.-%; einem statistischen Copolymer oder Blockcopolymer von Propylen/Buten-1 mit einem Gehalt der Buten-1-Komponente von 1-20 Gew.-% ausgewählt. Unter diesen ist ein Propylen/Buten-1-Copolymer mit Hinblick auf die Anwendungen (Dünn- oder Dickfolie) der vorliegenden Harzzusammensetzung besonders vorzuziehen.

Das kristalline Polypropylen [die Komponente (b)] kann einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr (Co)polymeren verwendet werden.

In der vorliegenden Erfindung können die Komponente (a) und/oder die Komponente (b) in modifizierter Form verwendet werden. Das heißt, die Komponente (a) oder (b) kann nach ihrer Modifizierung mit einer ungesättigten Carbonsäure (z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure) und/oder deren Derivat (z.B. Ester, Säureanhydrid, Metallsalz) verwendet werden. Unter den modifizierten Produkten ist ein mit Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid modifiziertes Produkt vorzuziehen und noch mehr vorzuziehen ist ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Produkt.

Die Herstellung der vorliegenden die Komponenten (a) und (b) umfassenden Harzzusammensetzung ist nicht kritisch und kann mit Hilfe eines gewöhnlich bei der Herstellung einer herkömmlichen Polypropylen-Zusammensetzung verwendeten Verfahrens erfolgen, worin Schmelzkneten unter Erwärmen unter Verwendung z.B. eines Knetapparats (z.B. Knetter, Banbury-Mischer, Walzen) oder eines Einschnecken- oder Doppelschnecken-Extruders durchgeführt wird.

Die vorliegende Harzzusammensetzung kann nach Bedarf verschiedene Zusätze, Verstärkungsmittel und Füllstoffe, wie z.B. Wärmestabilisator, Antioxidationsmittel, Lichtstabilisator, Antistatikum, Gleitmittel, Keimbildner, Flammenschutzmittel, Pigment oder Farbstoff, Glasfaser, Kohlenstoff-Faser, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Magnesiumhydroxid, Glimmer, Talkum und Ton, enthalten.

Die vorliegende Harzzusammensetzung kann weiter nach Bedarf andere thermoplastische Harze, Elastomere und Kautschuke enthalten. Es ist möglich, daß diese Harze, Elastomere und Kautschuke compoundingiert werden, um eine vernetzte Struktur zu bilden.

Die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann durch derartiges Compoundieren der Komponente (a) und der Komponente (b), daß der Gehalt der Komponente (a) 20-80 Gew.-%, vorzugsweise 25-75 Gew.-%, beträgt, erhalten werden. Wenn der Gehalt der Komponente (a) weniger als 20 Gew.-% beträgt, besitzt die resultierende Harzzusammensetzung eine Shore-Härte Hs (23°C) von mehr als 60 und weist keine ausreichende Flexibilität auf. Wenn der Gehalt der Komponente (a) mehr als 80 Gew.-% beträgt, besitzt die Harzzusammensetzung eine Shore-Härte Hs (23°C) von weniger als 8, ist bei normaler Temperatur zu weich, hat einen Zugmodul (80°C) von weniger als 30 kg/cm² und ist nicht in der Lage, ihre eigene Form und mechanische Festigkeit zufriedenstellend beizubehalten.

Beim Compoundieren der Komponente (a) und der Komponente (b), um die vorliegende Harzzusammensetzung zu erhalten, ist es vorzuziehen, die Shore D-

Härte Hs (23°C) der vorliegenden Harzzusammensetzung bei 8 bis 60 und den Zugmodul (80°C) bei 30 kg/cm² bis weniger als 2000 kg/cm² zu halten.

Noch mehr bevorzugt erfüllen die Shore D-Härte Hs (23°C) und der Dezimallogarithmus des Zugmoduls (80°C) die folgenden Formeln (1) und (2), da die resultierende Harzzusammensetzung höhere Flexibilität bei normaler Temperatur besitzt, bei etwa 80°C keine Abnahme der mechanischen Festigkeit zeigt und hinsichtlich Flexibilität und mechanischer Festigkeit gut ausgewogen ist.

$$10 \leq Hs (23^\circ C) \leq 55 \quad (1)$$

$$y \geq 0,04163 Hs (23^\circ C) + 0,8665 \quad (2)$$

In der vorliegenden Erfindung wurden die Shore D-Härte Hs (23°C) und der Zugmodul (80°C) gemäß den folgenden Verfahren gemessen.

Shore D-Härte Hs (23°C)

Eine Harzzusammensetzung wurde einem aus 2-minütigem Vorwärmen, 1-minütigem Pressen (Temperatur = 180°C, Druck = 100 kg/cm²) und 3-minütigem Abkühlen bestehenden Pressformen unterzogen, um eine Folie mit einer Dicke von 2 mm zu erhalten. Die Folie wurde in einem thermostatisierten Raum bei 23°C gehalten und in 6 Schichten (6 Lagen) gestapelt, woraufhin ein Härtemeßgerät auf die oberste Schicht gedrückt und nach 5 Sekunden die Härte der Folie gemessen wurde.

Zugmodul (80°C)

Die in gleicher Weise wie oben erhaltene Folie wurde einem Stanzen unter Verwendung einer Hantel vom JIS-Typ Nr. 2 unterzogen, um ein Prüfstück zu erhalten.

Das Prüfstück mit einer Querschnittsfläche von S cm² wurde einem Zugversuch (Kreuzkopf-Geschwindigkeit = 50 mm/Min., Spannhalter-Abstand = 5 cm,

Aufzeichnungsgeschwindigkeit = 50 cm/Min.) in einer thermostatisierten Kammer unterzogen, um einer Zugbelastung X kg bei Auftreten einer 2% Verformung zu messen, während der Versatz des Spannfutter-Abstandes auf dem Diagramm abgelesen wird. Der Zugmodul (80°C) des Prüfstücks wurde aus den erhaltenen S und X unter Verwendung der folgenden Formel (3) berechnet.

$$\text{Zugmodul (80°C) (kg/cm}^2\text{)} = [X/S]/[2/100] = 100X/2S \quad (3)$$

Wie oben erwähnt, besitzt die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung hervorragende Flexibilität bei normaler Temperatur und eine hohe mechanische Festigkeit bei etwa 80°C und kann allein als Harz für Dünnschichten, Dickschichten, Flaschen, Rohre, Fasermaterial, poröse Folie und andere allgemeine Formgegenstände verwendet werden, die bisher aus einem Weichpolymer hergestellt wurden. Das Formen der vorliegenden Harzzusammensetzung zu den obigen Gegenständen kann mit Hilfe eines gewöhnlichen Formgebungsverfahrens, wie z.B. Extraktion, Spritzgießen, Blasformen, Pressformen oder Recken, erfolgen. Eine Dünnschicht, eine Dickschicht und eine Blasflasche, die aus einer einzigen Schicht der vorliegenden Harzzusammensetzung hergestellt wurden, können in vielfältigen Anwendungsbereichen verwendet werden.

Die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auch als Verbundwerkstoff mit anderem Polymer oder dergleichen, wie z.B. Laminat mit Leder oder Polyvinylchlorid, Laminat mit Polypropylen, Polyethylen, Nylon oder Polyester, Laminat mit Gewebe oder Vliesstoff, oder anderes Laminat verwendet werden. Beispiele für die Lamine sind ein kristallines Polypropylen/die vorliegende Harzzusammensetzung, ein kristallines Polypropylen/die vorliegende Harzzusammensetzung/ein kristallines Polypropylen und ein kristallines Polypropylen/die vorliegende Harzzusammensetzung/ein Polyethylen; und derartige Lamine können die Oberflächenklebrigkeit der vorliegenden Harzzusammensetzung verringern oder können die Oberflächenhärte der vorliegenden Harzzusammensetzung verbessern. Die Lamine können des weiteren eine Schicht aus einem Harz mit guter Gas-Sperrwirkung [z.B. Eval

(Handelsname), hergestellt von KURARAY Co., Ltd.] darauf aufweisen, um selektive Gasdurchlässigkeit zu verleihen, wodurch eine Mehrschicht-Dünnsfolie, eine Mehrschicht-Dickfolie oder eine Mehrschicht-Flasche erhalten werden können.

Die vorliegende Harzzusammensetzung kann auch als geschäumtes Material verwendet werden. Die aus der vorliegenden Harzzusammensetzung erhaltenen Formgegenstände können bekannten Oberflächenbehandlungen, wie z.B. Beschichten und Bedampfen, unterzogen werden.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen ausführlich beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch keineswegs auf die Beispiele beschränkt.

In den Beispielen wurde der Schmelzpunkt unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters unter den Bedingungen einer Temperaturerhöhungsrate = $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ und einer Helium-Strömungsrate = $100\text{ ml}/\text{Min.}$ gemessen.

Beispiele 1-4

Als amorphes Copolymer [die Komponente (a)] wurde REXTAC RT 2780 (Handelsname) verwendet, bei welchem es sich um ein von U.S. Rexene Co. hergestelltes Propylen/Buten-1-Copolymer mit einem Propylen/Buten-1-Gewichtsverhältnis von 65/35, einem Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 6500, einer Kristallschmelzwärme von $7,2\text{ Joule/g}$ und einem Gehalt an in n-Heptan unlöslichem Material von 5 Gew.-% handelte. Als kristallines Polypropylen [die Komponente (b)] wurde POLYPROPYLENE RF 355B (Handelsname) verwendet, bei welchem es sich um ein von Ube Industries, Ltd. hergestelltes Polypropylen mit einer MFR von 2,7 und einem Ethylen-Gehalt von 4 Gew.-% handelte. Die beiden Komponenten wurden in den in Tabelle 1 gezeigten Komponentenverhältnissen in einem auf 180°C erwärmten Edelstahlbecher schmelzgemischt, um Harzzusammensetzungen zu erhalten.

11.05.98

Die Shore D-Härte Hs (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt der Harzzusammensetzungen wurden mit Hilfe der oben genannten Verfahren gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Beispiel			
	1	2	3	4
Komponentenverhältnis (Gew.-%)				
Komponente (a): RT2780	80	60	40	20
Komponente (b): RF355B	20	40	60	80
Eigenschaften				
Schmelzpunkt (°C)	138	138	138	138
Hs (23°C)	16	28	42	53
Zugmodul (80°C) (kg/cm ²)	45	164	520	1355
Funktion				
y	1,6532	2,2148	2,7160	3,1319
0,04163 Hs + 0,8665	1,5326	2,0321	2,6150	3,0729

Beispiele 5-8

Harzzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß als Komponente (a) REXTAC RT2585 (Handelsname) verwendet wurde, bei welchem es sich um ein von U.S. Rexene Co. hergestelltes Propylen/Ethylen-Copolymer mit einem Propylen/Ethylen-Gewichtsverhältnis von 85/15, einem Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von 7100, einer Kristallschmelzwärme von 4,7 Joule/g und einem Gehalt an in n-Heptan unlöslichem Material von 0,7 Gew.-% handelte, und als Komponente (b) FM801 (Handelsname) verwendet wurde, bei welchem es sich um ein von Union Polymer K.K. hergestelltes Polypropylen mit einer MFR von 9 und einem Ethylen-Gehalt von 5,7 Gew.-% handelte, und daß die beiden Komponenten in den in Tabelle 2 gezeigten Verhältnissen verwendet wurden.

Die Shore D-Härte Hs (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt der Harzzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Beispiel			
	5	6	7	8
Komponentenverhältnis (Gew.-%)				
Komponente (a): RT2585	80	60	40	20
Komponente (b): FM801	20	40	60	80
Eigenschaften				
Schmelzpunkt (°C)	132	132	132	132
Hs (23°C)	13	24	33	47
Zugmodul (80°C) (kg/cm ²)	46	176	451	1083
Funktion				
y	1,6628	2,2455	2,6542	3,0346
0,04163 Hs + 0,8665	1,4077	1,8656	2,2403	2,8231

Beispiele 9-12

Harzzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß das in Beispiel 1 verwendete REXTAC RT2780 als Komponente (a) verwendet wurde und das in Beispiel 5 verwendete FM801 als Komponente (b) verwendet wurde, und daß die beiden Komponenten in den in Tabelle 3 gezeigten Verhältnissen verwendet wurden.

Die Shore D-Härte Hs (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt der Harzzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Beispiel			
	9	10	11	12
Komponentenverhältnis (Gew.-%)				
Komponente (a): RT2780	80	60	40	20
Komponente (b): FM801	20	40	60	80
Eigenschaften				
Schmelzpunkt (°C)	132	132	132	132
Hs (23°C)	12	29	41	50
Zugmodul (80°C) (kg/cm ²)	40	145	439	1127
Funktion				
y	1,6021	2,1614	2,6425	3,0519
0,04163 Hs + 0,8665	1,3661	2,0738	2,5733	3,9480

Vergleichsbeispiel 1

Eine Folie mit einer Dicke von 2 mm wurde aus POLYPROPYLENE RF 355B [in Beispiel 1 als Komponente (b) verwendet] allein in gleicher Weise wie bei der oben erwähnten Herstellung eines Prüfstücks hinsichtlich der Prüfverfahren für die Shore D-Härte Hs (23°C) und den Zugmodul (80°C) hergestellt.

Unter Verwendung der Folie wurden die Shore D-Härte Hs (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 2-3

Harzzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß die Komponente (a)/Komponente (b)-Verhältnisse wie in Tabelle 4 gezeigt waren.

14.05.98

Die Shore D-Härte Hs (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt der Harzzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

Eine Folie mit einer Dicke von 2 mm wurde aus FM801 [in Beispiel 5 als Komponente (b) verwendet] allein in gleicher Weise wie bei der oben erwähnten Herstellung eines Prüfstücks hinsichtlich der Prüfverfahren für die Shore D-Härte (23°C) und den Zugmodul (80°C) hergestellt.

Unter Verwendung der Folie wurden die Shore D-Härte Hs (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Vergleichsbeispiel			
	1	2	3	4
Komponentenverhältnis (Gew.-%)				
Komponente (a)	-	RT2780	RT2780	-
		10	90	
Komponente (b)	RF355B	RF355B	RF355B	FM801
	100	90	10	100
Eigenschaften				
Schmelzpunkt (°C)	138	138	138	132
Hs (23°C)	62	58	8	60
Zugmodul (80°C) (kg/cm ²)	2500	2000	24	1938
Funktion				
y	3,3979	3,3010	1,3802	3,2874
0,04163 Hs + 0,8665	3,4476	3,2810	1,8656	3,3643

Vergleichsbeispiele 5-10

Folien mit einer Dicke von 2 mm wurden unter Verwendung von nur einem der folgenden Harze in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt.

Z517 (Handelsname), ein von Ube Industries, Ltd. hergestelltes Polyethylen sehr niedriger Dichte mit $MI = 2,0 \text{ g/10 Min.}$ und $Dichte = 0,906 \text{ g/cm}^3$ (Vergleichsbeispiel 5)

640UF (Handelsname), ein von Idemitsu Petrochemical K.K. hergestelltes Polyethylen hoher Dichte mit $MI = 0,05 \text{ g/10 Min.}$ und $Dichte = 0,955 \text{ g/cm}^3$ (Vergleichsbeispiel 6)

FA120N (Handelsname), ein von Ube Industries, Ltd. hergestelltes lineares Polyethylen niedriger Dichte mit $MI = 1,0 \text{ g/10 Min.}$ und $Dichte = 0,920 \text{ g/cm}^3$ (Vergleichsbeispiel 7)

L719 (Handelsname), ein von Ube Industries, Ltd. hergestelltes Polyethylen niedriger Dichte mit $MI = 7,5 \text{ g/10 Min.}$ und $Dichte = 0,918 \text{ g/cm}^3$ (Vergleichsbeispiel 8)

V315 (Handelsname), ein von Ube Industries, Ltd. hergestelltes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer mit $MI = 17 \text{ g/10 Min.}$ und Vinylacetat-Gehalt = 15 Gew.-% (Vergleichsbeispiel 9)

J109 (Handelsname), ein von Ube Industries, Ltd. hergestelltes Homopolypropylen mit $MFR = 9 \text{ g/10 Min.}$ (Vergleichsbeispiel 10)

Unter Verwendung der Folien wurden die Shore D-Härte H_s (23°C), der Zugmodul (80°C) und der Schmelzpunkt in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

	Vergleichsbeispiel					
	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Harzkomponente	Z517	640UF	FA120N	L719	V315	J109
Eigenschaften						
Schmelzpunkt (°C)	114	130	123	109	90	167
Hs (23°C)	36	59	49	46	34	70
Zugmodul (80°C) (kg/cm ²)	177	2282	663	188	152	6065
Funktion						
y	2,2480	3,3583	2,8215	2,2742	2,1818	3,7828
0,04163 Hs + 0,8665	2,3652	3,3227	2,8614	2,7815	2,2819	3,7806

Wie aus den obigen Beispielen ersichtlich ist, weisen die Harzzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung Flexibilität bei normaler Temperatur und einen Zugmodul von 30 kg/cm² oder mehr bei 80°C auf.

Basierend auf den obigen Beispielen und Vergleichsbeispielen wird die Beziehung von (a) Shore D-Härte (23°C) und (b) Zugmodul (80°C) in Fig. 1 gezeigt, wobei man für (a) die Abszisse und für (b) die Ordinate (ausgedrückt als Logarithmus) nimmt. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß die Harzzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung die oben gezeigten Formeln (1) und (2) erfüllen und hinsichtlich Flexibilität und mechanischer Festigkeit gut ausgewogen sind.

Übrigens sind in jeder der Tabellen 1-5 der Dezimallogarithmus des Zugmoduls (80°C) und die rechte Seite $[0,04163 \text{ Hs (23°C)} + 0,8665]$ der obigen Formel (2), welche der geraden Linie Z in Fig. 1 entspricht, gezeigt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Harzzusammensetzung umfassend:
 - (a) 20-80 Gew.-% eines amorphen Copolymers von entweder i) Propylen und Buten-1 oder ii) Propylen und Ethylen, wobei das Copolymer einen Propylen- und/oder Buten-1-Gehalt von 50 Gew.-% oder mehr aufweist, und
 - (b) 80-20 Gew.-% eines kristallinen Polypropylens, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kristallschmelzwärme von weniger als 10 J/g besitzt, wenn das Copolymer ein Propylen/Buten-1-Copolymer ist, und sie eine Kristallschmelzwärme von 20 J/g oder weniger besitzt, wenn das Copolymer ein Propylen/Ethylen-Copolymer ist.
2. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolymer eine Unlöslichkeit in siedendem n-Heptan von 70 Gew.-% oder weniger besitzt.
3. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolymer eine Unlöslichkeit in siedendem n-Heptan von 10 Gew.-% oder weniger besitzt.
4. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolymer ein Propylen/Ethylen-Copolymer mit einem Gehalt an Ethylen-Komponente von 0-30 Gew.-% ist.
5. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolymer ein Propylen/Buten-1-Copolymer mit einem Gehalt an Buten-1-Komponente von 1-50 Gew.-% ist.
6. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolymer ein Propylen/Buten-1/Ethylen-Terpolymer ist.

18. 05.05.98

7. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Shore D-Härte H_s (23°C) und der Zehnerlogarithmus y des Zugmoduls (80°C) die folgenden Formeln (1) und (2) erfüllen:

$$10 \leq H_s (23^\circ\text{C}) \leq 55 \quad (1)$$

$$y \geq 0,04163 H_s (23^\circ\text{C}) + 0,8665 \quad (2)$$

05.05.98

19

EP 527 589

FIG.1

